

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86110532.8

(51) Int. Cl.⁴: **C 14 C 9/00**
D 06 M 15/19

(22) Anmeldetag: 30.07.86

(30) Priorität: 30.07.85 DE 3527299

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.02.87 Patentblatt 87/6

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: Werner & Mertz GmbH
Ingelheimstrasse 1-3
D-6500 Mainz 1(DE)

(72) Erfinder: Peter, Hans-Joachim, Dr.
Goldregenstrasse 36
D-6500 Mainz 21(DE)

(74) Vertreter: Zumstein, Fritz, Dr. et al,
Dr. F. Zumstein Dr. E. Assmann Dipl.-Ing. F. Klingseisen
Bräuhausstrasse 4
D-8000 München 2(DE)

(54) Imprägnierspray mit Hydrophobierverstärkung für Leder und Textilien sowie dessen Verwendung.

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Imprägnierspray für Leder und Textilien auf der Grundlage von Fluorcarbonharzen, Lösungsmitteln und Treibmitteln, das durch die zusätzliche Anwesenheit von Polyacrylat-Hydrophobiermitteln gekennzeichnet ist.

EP 0 210 656 A2

Imprägniermittel

Die Erfindung betrifft ein Imprägniermittel nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

5

Imprägniermittel enthalten die Imprägnierwirkstoffe üblicherweise in gelöster oder in Wasser emulgierter/dispergierter (Öl-in-Wasser-Emulsion) Form. Als Lösungsmittel dienen vornehmlich organische Flüssigkeiten wie Heptan-Isomere, Benzine bzw. Isopropanol.

10

Derartige Lösungsmittel enthaltende Imprägniermittel können jedoch aufgrund ihrer gesundheitsgefährdenden Wirkungen bedenklich sein, insbesondere wenn sie auf eine zu behandelnde Oberfläche aufgesprüht werden (inhalationstoxikologisches Risiko durch Sprühnebel). Sie sollten daher nicht in geschlossenen Räumen aufgebracht werden.

15

20

Wenn derartige Imprägniermittel mechanisch, zum Bei-

spiel mittels einen Schwamms, auf glatte Lederoberflächen aufgetragen werden, kann das Lösungsmittel Finishschädigungen bewirken, welche zu einem fleckigen und damit unansehnlichen Aussehen führen.

5

Aus der EP 0 527 496 A1 ist ein flüssiges Imprägnier- und Pflegemittel für Leder, Lederersatzstoffe und Textilien mit einem Imprägnierwirkstoff auf Fluorcarbonharzen, Fluorsiliconen und/oder organischen Metallverbindungen bekannt, das als Lösungs- oder Dispergiermittel ein flüchtiges Silicon enthält. Bei diesem soll eine Finishschädigung nicht eintreten. Nachteilig ist hier jedoch, daß die Verdunstung des Silicons längere Zeit in Anspruch nehmen kann und daß die Herstellung des Mittels relativ kostenaufwendig ist.

10

15

20

25

30

Der Nachteil einer wasserbasierenden Emulsion (Öl-in-Wasser-Emulsion) ist die notwendige Verwendung von wasserlöslichen Emulgatoren. Da diese Substanzen auf der behandelten Oberfläche verbleiben, wirken sie aufgrund ihrer Hydrophilie der gewünschten Imprägnierung entgegen. Zudem werden für diese Emulsion Dickungsmittel benötigt, wenn sie eine creme- oder gelartige Konsistenz haben soll. Auch diese Dickungsmittel bilden Rückstände auf der behandelten Oberfläche, wodurch diese unansehnlich werden und insbesondere bei der Behandlung von Rauhleder eine Verklebung der Fasern eintreten kann, die zu einer zusätzlichen Verfleckung führt.

35

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Imprägniermittel für Leder, Textilien und synthetische Materialien, enthaltend mindestens einen in einem dispersen System aufgenommenen Imprägnierwirkstoff, anzugeben, welches mechanisch aufgetragen wer-

den kann und dabei gleichmäßig verteilt wird, außer den gewünschten Wirkstoffen keine Rückstände auf der behandelten Oberfläche hinterläßt und zumindest weitgehend lösungsmittelfrei ist.

5

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Imprägniermittel mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Imprägniermittels ergeben sich aus den Unteransprüchen.

10

Dadurch, daß mindestens ein Imprägnierwirkstoff in dem Dispersionsmittel der Imprägniermittel bildenden einer Wasser-in-Öl-Emulsion enthalten ist, d.h. daß Wasser die innere Phase der Emulsion darstellt, kann die Viskosität der Emulsion allein durch die Größe des Wasseranteils bestimmt werden; je höher der Wasseranteil ist, desto dickflüssiger wird die Emulsion. Diese kann somit ohne Verwendung jeglicher Dickungsmittel eine creme- oder gelartige Konsistenz erhalten. Bemerkenswert ist, daß der Wasseranteil der Emulsion bis zu 95 Gew.% betragen kann, während üblicherweise bei einer Emulsion der Anteil der äußeren Phase größer als der Anteil der inneren Phase ist.

15

20

25

Vorzugsweise enthält das Imprägniermittel einen öllöslichen Emulgator, der selbst bereits hydrophobierende Eigenschaften aufweist und somit die imprägnierende Wirkung erhöht. Als besonders geeignet haben sich Siliconemulgatoren erwiesen, von denen insbesondere Polyether-Polydimethylsiloxan-Copolymere zu erwähnen sind.

30

Geeignete Imprägnierwirkstoffe sind Fluorpolymere (Fluorcarbonharze), welche eine so hohe Oberflächenspannung besitzen, daß sie nicht nur wasser-, sondern

35

auch ölabweisende Eigenschaften haben. Ein weiterer vorteilhafter Imprägnierwirkstoff ist aminofunktionelles Siloxan, das ebenfalls stark wasserabweisend ist und zudem auf Glattleder dessen Polierbarkeit verbessert (hier haben sich Polydimethylsiloxane als besonders zweckmäßig erwiesen). Derartige aminofunktionelle Siloxane sind reaktive Substanzen, die eine gesundheitsschädigende Wirkung haben können. Sie sind daher für eine Sprühapplikation ungeeignet, können aber unbedenklich für eine Aufbringung mit einem Schwamm, einem Tuch oder einer Bürste verwendet werden.

Zusätzlich Fette und/oder Öle können die Geschmeidigkeit und Weichheit der behandelten Oberfläche erhöhen und damit den Oberflächengriff verbessern.

Eine allgemeine Rezeptur für ein Ausführungsbeispiel eines Imprägniermittels nach der vorliegenden Erfindung kann die folgende Zusammensetzung haben (Werte in Gew.%):

Wollfett (Lanolin)	0,01 - 5%,	vorzugsweise	0,1 - 3%
n-iso/cyclische Aliphate (Testbenzin)	0,5 - 20%,	vorzugsweise	2 - 6%
Siliconemulgator	0,5 - 10%,	vorzugsweise	0,5 - 4%
Paraffinöl	0,1 - 10%,	vorzugsweise	0,1 - 3%
Polydimethylsiloxane (aminofunktionell)	0,1 - 10%,	vorzugsweise	0,5 - 4%
Pflanzliche Öle	0,1 - 5%,	vorzugsweise	0,1 - 2%
Fluoralkyl-Copolymere	0,1 - 10%,	vorzugsweise	1 - 5%
Duft-, Farbstoffe	0 - 2%,	vorzugsweise	0,1 - 0,5%
Wasser (demineralisiert)	30 - 95%,	vorzugsweise	70 - 95%

Hier sind die aminofunktionellen Polydimethylsiloxane und die Fluoralkyl-Copolymere primär Imprägnierwirkstoffe und das Wollfett, das Paraffinöl sowie die pflanzlichen Öle dienen primär als Pflegemittel. Der Siliconemulgator verleiht der Emulsion die erforderliche Stabilität und hat zusätzlich die Eigenschaft eines Imprägnierwirkstoffs. Das Testbenzin wird als Lösungsmittel für die öllöslichen Bestandteile verwendet.

Die Herstellung dieses Imprägniermittels kann in der Weise erfolgen, daß zunächst das Wollfett bei einer Temperatur von etwa 50°C im Testbenzin gelöst wird. Anschließend werden die öllöslichen Bestandteile (alle Bestandteile bis auf das Wasser) hinzugegeben und homogen verrührt. Schließlich versetzt man die Mischung unter intensivem Rühren langsam mit Wasser, wobei sich eine Wasser-in-Öl-Emulsion bildet. Die Zugabe von Wasser erfolgt solange, bis die gewünschte Viskosität erreicht ist (eine Erhöhung des Wasseranteils erhöht die Viskosität).

Das so erhaltene Imprägniermittel wird bestimmungsgemäß mit einem Schwamm oder Tuch auf die zu behandelnde Oberfläche aufgetragen. Nach ausreichender Trockenzeit werden Glattleder poliert, Rauhleder aufgeraut und Textilien gebürstet. Der Auftrag kann mehrmals wiederholt werden, ohne daß eine negative Veränderung des Aussehens der Materialoberfläche eintritt. Vielmehr werden Glatt- und Rauhleder farbkräftiger.

Durchgeführte Imprägniertests ergaben die folgenden Ergebnisse:

1. Wassertropfentest (nach 3M): Beobachtungszeit 10 s; bewertet wurde der Tropfeneinzug ins Material

Materialart	unbehandelt	mit Imprägniergel behandelt
Glattleder (gedeckt)	10	10
Nubukleder	1	10
Veloursleder	1	10
Kalbfutterleder	7	10
Textil (Baumwolle)	<W	8

2. Ölabweisungstest nach AATCC 118

Materialart	unbehandelt	mit Imprägniergel behandelt
Glattleder (gedeckt)	6	8
Nubukleder	2	4
Veloursleder	2	3
Kalbfutterleder	3	5
Textil (Baumwolle)	<1	4

Patentansprüche

- 5 1. Imprägniermittel für Leder, Textilien und syn-
 thetische Materialien, enthaltend mindestens ei-
 nen in einem dispersen System aufgenommenen Im-
 prägnierwirkstoff,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
10 daß mindestens ein Imprägnierwirkstoff in dem
 Dispersionsmittel einer das Imprägniermittel
 bildenden Wasser-in-Öl-Emulsion enthalten ist.
2. Imprägniermittel nach Anspruch 1, dadurch ge-
 kennzeichnet, daß es als Imprägnierwirkstoffe
15 aminofunktionelle Siloxane und/oder Fluorpolyme-
 re aufweist.
3. Imprägniermittel nach Anspruch 2, dadurch ge-
 kennzeichnet, daß das Siloxan ein Polydimethyl-
 siloxan ist.
- 20 4. Imprägniermittel nach Anspruch 2, dadurch ge-
 kennzeichnet, daß das Fluorpolymer ein Fluoral-
 kyl-Copolymer ist.
5. Imprägniermittel nach einem der Ansprüche 1 - 4,
 dadurch gekennzeichnet, daß es einen öllöslichen
25 Emulgator enthält.
6. Imprägniermittel nach Anspruch 5, dadurch ge-
 kennzeichnet, daß der Emulgator ein Silikonemul-
 gator ist.
- 30 7. Imprägniermittel nach Anspruch 6, dadurch ge-
 kennzeichnet, daß der Silikonemulgator ein Po-
 lyether-Polydimethylsiloxan-Copolymer ist.

8. Imprägniermittel nach einem der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Pflegewirkstoffe enthält.
- 5 9. Imprägniermittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es als Pflegewirkstoffe Wollfett (Lanolin) und/oder Paraffinöl und/oder pflanzliche Öle enthält.
- 10 10. Imprägniermittel nach einem der Ansprüche 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß es öllösliche Duft- und/oder Farbstoffe enthält.
11. Imprägniermittel nach einem der Ansprüche 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß es n-iso/cyclische Aliphate (Testbenzin) als Lösungsmittel für die öllöslichen Bestandteile enthält.
- 15 12. Imprägniermittel nach einem der Ansprüche 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß es demineralisiertes Wasser mit einem Anteil von 30 - 95 Gewichtsprozent enthält.
- 20 13. Imprägniermittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Wassers 70 - 95 Gewichtsprozent beträgt.
- 25 14. Imprägniermittel nach einem der Ansprüche 3 - 13, dadurch gekennzeichnet, daß es aminofunktionelle Dimethylpolysiloxane mit einem Anteil von 0,1 - 10 Gewichtsprozent enthält.
15. Imprägniermittel nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Dimethylpolysiloxane 0,5 - 4 Gewichtsprozent beträgt.
- 30 16. Imprägniermittel nach einem der Ansprüche 4 - 15, dadurch gekennzeichnet, daß es Fluorpolymere

mit einem Anteil von 0,1 - 10 Gewichtsprozent enthält.

- 5 17. Imprägniermittel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Fluorpolymere 1 - 5 Gewichtsprozent beträgt.
18. Imprägniermittel nach einem der Ansprüche 6 - 17, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Silikonemulgator mit einem Anteil von 0,5 - 10 Gewichtsprozent enthält.
- 10 19. Imprägniermittel nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Silikonemulgators 0,5 - 4 Gewichtsprozent beträgt.
- 15 20. Imprägniermittel nach einem der Ansprüche 9 - 19, dadurch gekennzeichnet, daß es Wollfett mit einem Anteil von 0,01 - 5 Gewichtsprozent enthält.
- 20 21. Imprägniermittel nach einem der Ansprüche 9 - 20, dadurch gekennzeichnet, daß es Paraffinöl mit einem Anteil von 0,1 - 10 Gewichtsprozent enthält.
22. Imprägniermittel nach einem der Ansprüche 9 - 21, dadurch gekennzeichnet, daß es pflanzliche Öle mit einem Anteil von 0,1 - 5 Gewichtsprozent enthält.
- 25 23. Imprägniermittel nach einem der Ansprüche 10 - 22, dadurch gekennzeichnet, daß es Duft- und/oder Farbstoffe mit einem Anteil von 0 - 2 Gewichtsprozent enthält.
- 30 24. Imprägniermittel nach einem der Ansprüche 11 - 23, dadurch gekennzeichnet, daß es n-

iso/cyclische Aliphate mit einem Anteil von 0,5
- 20 Gewichtsprozent enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/00561

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D06M15/277 D06M15/437 D06M15/576 D06M15/643 B01F17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D06M B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 24 60 142 A (PENNWALT CORP) 10 July 1975 (1975-07-10) page 1, paragraph 1 page 3, line 7 -page 4, line 18 claims	1,2,4,5, 16,17
X	WO 95 15812 A (RYKLIN IRMA ;STEPAN CO (US); SAJIC BRANKO (US)) 15 June 1995 (1995-06-15) page 1, line 14 - line 17 page 2, line 18 -page 3, line 7 page 3, line 26 -page 4, line 10 page 6, line 20 - line 28 page 9, line 6 - line 11 page 12, line 5 -page 13, line 14; claim 1	1-3, 5-10,18, 19



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 May 2002

Date of mailing of the international search report

04/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Koegler-Hoffmann, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/00561

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2460142	A	10-07-1975	US 3960797 A	01-06-1976
			CA 1023888 A1	03-01-1978
			DE 2460142 A1	10-07-1975
			FR 2256281 A1	25-07-1975
			GB 1496494 A	30-12-1977
WO 9515812	A	15-06-1995	DE 69414596 D1	17-12-1998
			DE 69414596 T2	15-04-1999
			EP 0732969 A1	25-09-1996
			WO 9515812 A1	15-06-1995
			US 5746945 A	05-05-1998

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00561

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D06M15/277 D06M15/437 D06M15/576 D06M15/643 B01F17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D06M B01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 24 60 142 A (PENNWALT CORP) 10. Juli 1975 (1975-07-10) Seite 1, Absatz 1 Seite 3, Zeile 7 -Seite 4, Zeile 18 Ansprüche	1,2,4,5, 16,17
X	WO 95 15812 A (RYKLIN IRMA ;STEPAN CO (US); SAJIC BRANKO (US)) 15. Juni 1995 (1995-06-15) Seite 1, Zeile 14 - Zeile 17 Seite 2, Zeile 18 -Seite 3, Zeile 7 Seite 3, Zeile 26 -Seite 4, Zeile 10 Seite 6, Zeile 20 - Zeile 28 Seite 9, Zeile 6 - Zeile 11 Seite 12, Zeile 5 -Seite 13, Zeile 14; Anspruch 1	1-3, 5-10,18, 19



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Mai 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/06/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kogler-Hoffmann, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00561

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2460142 A	10-07-1975	US 3960797 A	01-06-1976
		CA 1023888 A1	03-01-1978
		DE 2460142 A1	10-07-1975
		FR 2256281 A1	25-07-1975
		GB 1496494 A	30-12-1977
WO 9515812 A	15-06-1995	DE 69414596 D1	17-12-1998
		DE 69414596 T2	15-04-1999
		EP 0732969 A1	25-09-1996
		WO 9515812 A1	15-06-1995
		US 5746945 A	05-05-1998

THIS PAGE BLANK (USPTO)